

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-240292

⑬ Int. Cl. 5

C 25 D 11/16
11/04

識別記号

101

庁内整理番号

7179-4K
7179-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐食性に優れたアルミニウム材料の陽極酸化処理方法

⑯ 特願 平1-59063

⑯ 出願 平1(1989)3月10日

⑰ 発明者 伊藤秀男 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内

⑰ 発明者 田部善一 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内

⑰ 発明者 鈴木祐治 愛知県名古屋市港区千年3丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内

⑰ 出願人 住友軽金属工業株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

⑰ 代理人 弁理士 中島三千雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

耐食性に優れたアルミニウム材料の
陽極酸化処理方法

2. 特許請求の範囲

アルミニウム若しくはアルミニウム合金からなるアルミニウム材料の表面を、溶剤脱脂またはアルカリエッティングした後、硫酸系浴を用いて陽極酸化処理をするに際して、該溶剤脱脂またはアルカリエッティングの後、陽極酸化処理に先立ち、カソード電解処理を施すことを特徴とする耐食性に優れたアルミニウム材料の陽極酸化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、アルミニウム材料の陽極酸化処理方法に係り、特に、陽極酸化処理によって形成される酸化皮膜の耐食性を高め得る陽極酸化処理方法に関するものである。

(背景技術)

従来から、アルミニウム若しくはアルミニウム

合金からなるアルミニウム材料においては、陽極酸化処理を施すことによって、陽極酸化皮膜を形成せしめ、以て、アルミニウムの表面上に数十Å程度の膜厚で形成されている自然の酸化皮膜の厚さを、数μm乃至数十μm程度の厚さにまで、人工的に増厚せしめて、アルミニウム材料の耐食性を向上させることができていている。

しかしながら、一般に、アルミニウムやアルミニウム合金の耐食性は、不純物及び添加元素が多い程、低いことが知られており、この傾向は、上記の如き陽極酸化処理を施しても変わらないのである。これは、陽極酸化処理により酸化皮膜を形成する際に、アルミニウムやアルミニウム合金中に存在する金属間化合物が酸化皮膜中に欠陥物として残存するためと言われている。

即ち、上記のようなアルミニウム材料にあっては、アルミニウムマトリックス中に、Al-Fe、Al-Fe-Si、Si系化合物等の金属間化合物が晶出または析出しており、そしてそれが表面に露出している状態となっているために、かかる

材料表面に対して、陽極酸化皮膜を形成した場合には、均一な成膜が阻害されたり、或いはそのような金属間化合物が、陽極酸化皮膜中に残存するようになって、結果として、かかる金属間化合物が欠陥物として多数残存する、陽極酸化皮膜が形成されることとなるのである。

そして、そのような酸化皮膜中の欠陥部分は、腐食の起点となり、また、陽極酸化皮膜の絶縁性を低下せしめる原因となっているのである。このため、純度の低いアルミニウム地金を用いた純アルミニウム系、及び添加元素の多いアルミニウム合金系のアルミニウム材料にあっては、陽極酸化処理を行なっても、充分な耐食性が得られない問題があったのである。

なお、上述の如き皮膜欠陥を補うために、陽極酸化皮膜を増厚する方法が考えられてはいるが、増厚による応力発生に起因して、皮膜に歪が生じると共に、陽極酸化処理の処理時間が増加し、従ってまた、アルミニウム材料のコストアップを招く問題があった。

図面を参照しつつ説明することとする。

先ず、第1図(a)は、表面清浄化が終了した段階でのアルミニウム材料の表面状態を示したものである。アルミニウムマトリックス3表面には、自然の酸化皮膜2が形成されているが、金属間化合物1が露出しているため、その均一な成膜が阻害されていることが判る。

そして、かかる状態のアルミニウム材料が、本発明に従って、適当な電解浴に浸漬され、カソード電解処理が開始されると、アルミニウムマトリックス3に対して、金属間化合物の電位が貴である場合は、カソード反応である水素発生反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)が金属間化合物1の周囲で優先的に生じ、金属間化合物1の周囲のpHがアルカリに移行していくこととなる。

その結果、第1図(b)に示されているように、金属間化合物1に接觸する部分のアルミニウムマトリックス3が溶解して、金属間化合物1は、次第にマトリックス3から剥き離りにされていく。

最終的には、第1図(c)に示されるように、金属

(解決課題)

かかる状況下において、本発明の課題とすることは、アルミニウム材料に対して、均一な陽極酸化皮膜を形成せしめて、その耐食性及び絶縁性を向上せしめることにある。

(解決手段)

そして、上記課題を解決するために、本発明にあっては、アルミニウム若しくはアルミニウム合金からなるアルミニウム材料の表面を、溶剤脱脂またはアルカリエッティングした後、硫酸系浴を用いて陽極酸化処理するに際して、該溶剤脱脂またはアルカリエッティングの後、陽極酸化処理に先立って、カソード電解処理を施すようにしたのである。

(作用・効果)

このような本発明に従って、表面清浄化が終了した後に、アルミニウム材料に対してカソード電解処理を施すと、前記金属間化合物を、アルミニウム材料表面から効果的に除去することが出来るのであるが、ここで、その具体的なメカニズムを、

間化合物1は、アルミニウムマトリックス3から脱離せしめられてしまうのである。なお、その脱離跡には、アルミニウムマトリックスが表われることとなるが、これは直ちに酸化されて、自然の酸化皮膜に覆われることとなる。

一方、アルミニウムマトリックスに対して、金属間化合物の電位が卑である場合は、前記の場合は異なり、陰極たるアルミニウム材料の周囲のpHがアルカリに移行すると、金属間化合物が、マトリックスに先立って溶解されることとなって、マトリックスからの金属間化合物の除去が行なわれることとなる。

以上の説明を要約すると、アルミニウム材料に対してカソード電解処理を施した場合、金属間化合物の電位の貴卑に拘わらず、アルミニウム材料の表面に存在する金属間化合物を効果的に除去し得るのであり、その結果、アルミニウム地金やアルミニウム合金からなるアルミニウム材料の表面を、均一なアルミニウムマトリックス面とすることが出来、純アルミニウムの表面に近づけること

が出来るのである。

従って、統いて行なわれる陽極酸化処理において、陽極酸化皮膜中に金属酸化物が欠陥として残存することが効果的に回避され、均一な陽極酸化皮膜が形成せしめられるところから、アルミニウム材料の陽極酸化皮膜の絶縁性、耐食性が有利に向上せしめられるのである。

(具体的構成)

ところで、この本発明の陽極酸化処理方法においては、先ず、アルミニウム材料に対して、溶剤脱脂またはアルカリエッティングを施して、しかる後にカソード電解処理が施されることとなる。

このような溶剤脱脂やアルカリエッティングを施す目的は、アルミニウム材料の表面清浄を行なうことにあり、アルミニウム材料表面に付着する油類や、汚れ等を予め除去して置くことにより、後の陽極酸化皮膜の形成を有効に行なわしめることを意図するものであるが、またこれによって、統一カソード電解処理でのカソード反応が、それらの汚れ等に阻害されることなく、安定して行なわ

れ得るのである。

ところで、溶剤脱脂を行なうか、或いはアルカリエッティングを行なうかは、アルミニウム材料の表面汚濁の程度に応じて選択され、場合によっては、それらの両清浄化方法を組み合わせて、アルミニウム材料の表面清浄化が為されるのであり、使用する溶剤やエッティング剤及びその具体的な処理条件も、公知の中から適宜に決定されることとなる。

次いで、この表面清浄化処理の施されたアルミニウム材料に対して、所定のカソード電解処理が引き続いて行なわれるが、その装置は、中性の電解質を含む電解浴と、かかるアルミニウム材料で構成される陰極と、黒鉛等で構成される対極と、両極間に配され、直流電流を供給する電源とによって構成される。そして、その直流電源による通電によって、前述の如く、陰極側に水素発生反応を生じさせるのである。

かかる通電に際し、その直流電圧は、0.5V～3.0V程度とされ、一般に5分～180分間程度

通電せしめられることとなる。なお、直流電圧が3.0Vを越えるようになると、陰極側で生じる水素発生反応が急増するため、溶液のpH変化がアルミニウム材料表面の全域で起こって、全面溶解となる。また、直流電圧が0.5Vより小さい場合には水素発生反応が僅かとなるため、アルミニウム材料表面からの金属間化合物除去が有効に為され得ない。更に、通電時間は、処理すべきアルミニウム材料中に存在する金属間化合物の種類や量に応じて、また、アルミニウム材料の大きさや形状に応じて決定されるべきものであるが、実際に、カソード電解処理を行なうと、金属間化合物の量の減少に伴って、カソード反応も減少することとなるため、電流値の変化によって、必要処理時間を見ることが出来るものである。

そして、かかるカソード電解処理を施すことによって、アルミニウム材料の表面から、金属間化合物を効果的に除去することが出来るのであって、換言すれば、アルミニウム材料の表面を、均一なアルミニウムマトリックスからなる表面とするこ

とが出来るのである。

そのようなカソード電解処理の為されたアルミニウム材料に対して、統いて陽極酸化処理が施されるのであるが、本発明においては、電解浴に硫酸系浴が用いられることとなる。

なお、この陽極酸化処理方法は従来と同様であり、その具体的な処理条件、例えば浴の組成、電流密度、電圧、温度等は、アルミニウム材料の材質、加工経歴、大きさ等に応じて適宜に決定される。そして、よく知られているように、アルミニウム材料表面に形成されている自然の酸化皮膜の上に、更に人工的に酸化皮膜を形成せしめて、アルミニウム材料表面を覆う酸化皮膜を増厚させていくのである。

因みに、硫酸系浴を用いて陽極酸化処理を行なう場合には、多孔性の酸化皮膜が形成されるため、その耐食性を高める目的で、陽極酸化処理の後には封孔処理が施されるべきであることは言うまでもない。その手法としては、加圧水蒸気法や沸騰水法等の公知の何れの手法を用いてもよい。

本発明に従う陽極酸化処理は、一般に、以上のような操作によって行なわれることとなるが、このような処理方法によって形成されるアルミニウム材料の陽極酸化皮膜は、腐食反応の起点となる皮膜欠陥が効果的に減少せしめられているところから、その耐食性及び絶縁性が有利に向上升せしめられているものなのである。

(実施例)

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

先ず、第1表に示す如き、各種合金成分をそれぞれ含む、3種類のアルミニウム硬質板を、各2

枚づつ、計6枚用意した。



第1表

| 材質 | 化学成分(重量%) | | | | | | |
|-----------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zn | Ti |
| A1050-H18 | 0.15 | 0.30 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0.01 |
| A3103-H18 | 0.14 | 0.50 | 0.01 | 1.05 | 0 | 0.01 | 0.01 |
| A6063-T4 | 0.40 | 0.30 | 0.01 | 0.01 | 0.51 | 0.01 | 0.01 |

そして、それら各アルミニウム硬質板に対して、次のような操作によって、陽極酸化皮膜を形成した。

- 各アルミニウム硬質板を、40℃の温度の10%NaOH水溶液中に1分間浸漬して、アルカリエッティングを施して、脱脂及び酸化物の除去を行ない、更に表面に残ったスマットを除去するため、室温で、30%HNO₃水溶液中に5分間浸漬せしめた。
- 次いで、各種類のアルミニウム硬質板の各々1枚(計3枚)を、それぞれ陰極として用い、対極は何れも黒鉛にて構成し、pH6の3%NaCl水溶液を電解浴としてカソード電解処理を行なった。電源は、直流1.5Vとして、通電時間は120分間とした。
- かかる後、上記カソード電解処理を施したアルミニウム硬質板(計3枚)と、カソード電解処理の施されていないアルミニウム硬質板(計3枚)のそれぞれについて、硫酸陽極酸化処理を実施した。電解浴には、15%H₂SO₄水

溶液を使用し、室温で、電流密度 1.2 A/dm^2 にて 15 分間通電した。

d) さらに、この陽極酸化処理の施された各アルミニウム硬質板を、それぞれ、90°Cの純水中に 30 分間浸漬して、封孔処理を行なった。

次に、上記のようにして、陽極酸化皮膜の形成せしめられた各アルミニウム硬質板に対して、JIS-H-8601に基づく CASS 試験（時間 72 hr）を実施して、それらの耐食性を調べた。その結果を、レイティングナンバーによって評価し、下記第2表に示した。

第 2 表

| 材質 | カソード電解無し | カソード電解有り |
|---------------|----------|----------|
| A 1050 - H 18 | 9.3 | 9.8 |
| A 3103 - H 18 | 7 | 9.8 |
| A 6063 - T 4 | 8 | 9.8 |

かかる第2表より明らかなように、どの材質のものにあっても、本発明に従って、陽極酸化処理に先立ってカソード電解処理を行なったアルミニ

ウム硬質板の方が、カソード電解処理を行わなかったものに比して、耐食性が向上せしめられていることが認められ、しかも、かかるカソード電解処理の効果は、アルミニウム硬質板の元々の耐食性の優劣に左右されることなく、何れの硬質板も極めて良好な耐食性が付与せしめられていることが認められるのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)乃至(c)は、それぞれ、本発明に従う陽極酸化処理方法の一工程であるカソード電解処理における金属間化合物除去のメカニズムを示す説明図である。

1 : 金属間化合物

2 : 酸化皮膜

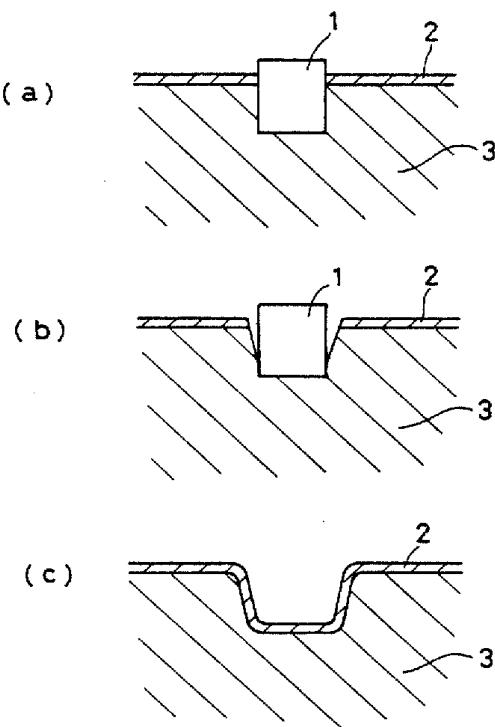
3 : アルミニウムマトリックス

出願人 住友軽金属工業株式会社

代理人 弁理士 中島 三千雄

(ほか 2 名) 

第 1 図



PAT-NO: JP402240292A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02240292 A
TITLE: ANODIC OXIDATION OF ALUMINUM MATERIAL WITH SUPERIOR CORROSION RESISTANCE
PUBN-DATE: September 25, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------|----------------|
| ITO, HIDEO | |
| TANABE, ZENICHI | |
| SUZUKI, YUJI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------------------------|----------------|
| SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD | N/A |

APPL-NO: JP01059063

APPL-DATE: March 10, 1989

INT-CL (IPC): C25D011/16 , C25D011/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an Al (alloy) material having improved corrosion resistance and insulating property by successively subjecting the surface of an Al (alloy) material to degreasing with a bath liq. or alkali etching, cathodic

electrolysis and anodic oxidation with a sulfuric acid-contg. bath.

CONSTITUTION: The surface of an Al (alloy) material is cleaned by degreasing with a bath liq. or alkali etching and subjected to cathodic electrolysis. Intermetallic compds. are effectively removed from the surface of the Al (alloy) material and a uniform surface of an Al matrix can be formed. The Al (alloy) material is then anodically oxidized with a sulfuric acid-contg. bath. Since a porous oxide film is formed by anodic oxidation, it is necessary that the anodically oxidized Al (alloy) material is subjected to pore sealing treatment so as to improve the corrosion resistance.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio